

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-79804
(P2002-79804A)

(43) 公開日 平成14年3月19日 (2002.3.19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
B 6 0 C 5/14		B 6 0 C 5/14	A
1/00		1/00	Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願2000-271659 (P2000-271659)

(22) 出願日 平成12年9月7日 (2000.9.7)

(71) 出願人 000005278

株式会社ブリヂストン

東京都中央区京橋1丁目10番1号

(72) 発明者 横山 英明

東京都小平市小川東町3-2-7-408

(74) 代理人 100059258

弁理士 杉村 暁秀 (外2名)

(54) 【発明の名称】 空気入りタイヤ

(57) 【要約】

【課題】 内圧を保持しつつ、タイヤの軽量化を図る。

【解決手段】 架橋されたポリビニルアルコールまたは架橋されたエチレン・ビニルアルコール共重合体よりなる空気不透過性層を具えてなる。前記空気不透過性層に隣接して空気透過係数 $1.0 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 以下のエラストマーよりなる補助層をさらに具える。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 架橋されたポリビニルアルコールまたは架橋されたエチレン・ビニルアルコール共重合体よりなる空気不透過性層を具えてなることを特徴とする空気入りタイヤ。

【請求項 2】 前記空気不透過性層の厚さが $30\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の空気入りタイヤ

【請求項 3】 前記空気不透過性層に隣接して空気透過係数 $1.0 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 以下のエラストマーよりなる補助層をさらに具えることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の空気入りタイヤ。

【請求項 4】 前記空気不透過性層が前記補助層に接着されてなることを特徴とする請求項 3 に記載の空気入りタイヤ。

【請求項 5】 前記補助層の厚さが $50 \sim 500\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 3 または 4 に記載の空気入りタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、空気入りタイヤに関し、内圧保持性を損なうことなく、タイヤの重量を軽減する技術に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、タイヤの内圧保持のために、空気バリア層としてのインナーライナーの主原料にブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴムなどを使用している。しかしながら、これらを配合したゴム組成物では、その空気バリア性が低いために、インナーライナーの厚さが 1mm 前後必要であった。このようなインナーライナーを使用すると、内圧保持のためだけに数百グラム、タイヤ重量が増加し、タイヤ軽量化の妨げとなっている。

【0003】 ところで、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴムよりも空気透過性の低い材質として、多くの熱可塑性樹脂がある。例えばナイロン等の空気透過性はブチルゴムやハロゲン化ブチルゴムに比べて 10 分の 1 以下である。しかし、ナイロンは弾性率が高いため、ナイロン製のインナーライナーはタイヤ転動時の変形に追従できず、割れ等を生じ、この割れ目から空気漏れが起り、内圧を保持できない。また、特開平 2000-177307 号公報においては、エチレン・ビニルアルコール共重合体よりなる空気不透過性層を設けたことを特徴とするチューブレスタイヤについての記載がある。しかし、このエチレン・ビニルアルコール共重合体は、融点が比較的低く 180°C 以下となってしまうものもあり、タイヤ加硫時に溶融し、均一な空気不透過性層を得られない場合がある。また、ポリビニルアルコールは湿度の影響を受けやすく、分子設計上の物性は充分であっても、加硫温度下での強力低下などを生じることがある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明はインナーライ

ナー等の内圧保持技術を改良して、タイヤの軽量化を図ることを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するため、本発明の空気入りタイヤは以下の構成とする。すなわち、架橋されたポリビニルアルコールまたは架橋されたエチレン・ビニルアルコール共重合体よりなる空気不透過性層を具えてなることを特徴とする。好ましくは、前記空気不透過性層の厚さが $30\mu\text{m}$ 以下である。また、前記空気不透過性層に隣接して空気透過係数 $1.0 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 以下のエラストマーよりなる補助層をさらに具えることを特徴とする。好ましくは、前記空気不透過性層が前記補助層に接着されてなる。また、好ましくは、前記補助層の厚さが $50 \sim 500\mu\text{m}$ である。

【0006】

【発明の実施の形態】 空気透過性を低下させるためには、ポリビニルアルコールやエチレン・ビニルアルコール共重合体〔エパール（エチレン酢酸ビニル共重合体エマルジョン）から酢酸を除いて使用する〕が非常に有効である。これらの（共）重合体の空気透過係数は、従来のブチル系ゴム組成物の 100 分の 1 以下であるため、内圧保持に必要な厚さは 100 分の 1 以下で足りる。さらに、本発明で用いるポリビニルアルコールやエチレン・ビニルアルコール共重合体はポリマー分子を架橋させているため、加硫の熱がかかっても溶融することがなく、所望のタイヤ性能を確実に得ることができる。なお、これらの（共）重合体以外にも、従来のブチル系ゴム組成物より空気透過係数の小さい樹脂は数多く存在するが、例えば空気透過性がブチル系ゴムの 10 分の 1 程度の場合、インナーライナーとして $100\mu\text{m}$ 前後の厚さが内圧維持のために必要となる。この厚さのフィルムは、タイヤ転動時の屈曲の変形により破断してしまう。また、タイヤ製造時にかかる伸長に追従し難い。

【0007】 これに対して、ポリビニルアルコールやエチレン・ビニルアルコール共重合体によるフィルムは、 $10\mu\text{m}$ 程度の厚さで効果があるので、タイヤの転動時の屈曲変形による破断が生じ難くなる。この観点から空気不透過性層の厚さは $30\mu\text{m}$ 以下が好ましい。ポリビニルアルコールやエチレン・ビニルアルコール共重合体は、 $-\text{OH}$ 基を有するので、隣接ゴム部材との接着を比較的容易に確保できる。例えば、タイヤに使用されている不飽和系ゴム組成物との接着を確保するには、塩化ゴム・イソシアネート系の接着剤を用いればよい。一方、PVDC（ポリビニリデンクロライド）も空気不透過性樹脂として知られ、内圧保持の必要厚さを薄くできるが、本発明の樹脂と比較すると接着性が劣る。

【0008】 このように、本発明の（共）重合体は、隣接部材との接着性が良いので、たとえ、フィルムが破断しても剥離し難く、内圧保持性が高い。上記の空気不透

過性層の他に、この空気不透過性層に隣接して、この層の反空気充填側または空気充填側に、空気透過係数 $1.0 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 以下のエラストマーよりなる補助層をさらに具えると好ましい。この理由は、前記空気不透過性層にピンホールやクラック等が生じた場合に、この補助層により内圧を保持するためである。このとき、空気不透過性層が補助層に接着されているほうが、剥がれ難く、空気を包むほとんどの面に空気不透過性層がそのまま存在し、内圧保持機能を発揮し続けるので好ましい。その場合の補助層の厚さは、従来のブチル系ゴムのインナーライナーの厚さ1mm程度より薄くでき、充分な重量低減が可能である。好ましくは、前記補助層の厚さが50~500 μm である。これは、50 μm 未満では、製造が困難であることと、たとえ製造できたとしてもガスバリアの効果が小さく、また、500 μm を超えると、タイヤの重量低減効果が得られないからである。

【0009】エチレン・ビニルアルコール共重合体中のエチレンとビニルアルコールとのモル比は特に制限されず、目的に応じて適宜設定することができる。エチレンを多くすることにより、よりタフなフィルムを得ることができ、ビニルアルコールを多くすることにより、フィルムの空気不透過性を高めることができる。また、本発明の空気不透過性層を構成するポリビニルアルコールまたはエチレン・ビニルアルコール共重合体の架橋方法は、特に制限されないが、作製したフィルムに直接作用させ得る電子線照射法が好ましい。

【0010】

*

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
空気不透過性層(材質)	EVOH (架橋)	EVOH (架橋)	PVA (架橋)	PVA (架橋)	Br-IIR	PA6	EVOH (非架橋)	EVOH (非架橋)
厚さ: (μm)	20	20	20	20	1000	80	20	20
補助層(厚さ: μm)	—	200	—	200	—	—	—	200
走行後内圧保持性(指数)	80	120	78	115	100	30	—	—
走行後外観	亀裂少	亀裂少	亀裂少	亀裂少	亀裂なし	亀裂・剥離	—	—
タイヤ軽量化率(%)	5.8	4.7	5.8	4.7	0	5.7	5.8	4.7

比較例3および比較例4は、架橋していないエチレン・ビニルアルコール共重合体を使用した。タイヤ加硫後の観察により、フィルムの剥がれおよび/または穴あきが生じていたため、その後の測定を中止した。

【0013】

【表2】

(配合単位: 重量部)

Br-IIR (JSR(株)製 Bromobutyl 2244)	100
GPFカーボンブラック (旭カーボン(株)製 #55)	60
SUNPAR 2280 (日本サン石油(株)製)	7
ステアリン酸 (旭電化工業(株)製)	1
NOCCELER DM (大内新興化学工業(株)製)	1.3
酸化亜鉛 (白水化学工業(株)製)	3
硫黄 (軽井沢精錬所製)	0.5

【0014】補助層がなく、空気不透過性層が剥離しない場合、内圧保持性がやや低下するが、軽量効果は大きい。補助層を加えることにより、内圧保持性を確保することができ、かつ、タイヤ軽量化効果はまだ十分に得られる。補助層が空気不透過性層に隣接し、かつ、接着し

ているものが望ましいと言える。

【0015】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によると、内圧を保持しつつ、タイヤの軽量化を図ることができる。

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]A pneumatic tire which is provided with an air impermeable layer which consists of polyvinyl alcohol over which the bridge was constructed, or an ethylene vinyl alcohol copolymer over which the bridge was constructed, and is characterized by things.

[Claim 2]The pneumatic tire according to claim 1, wherein said air impermeable layer thickness is 30 micrometers or less [Claim 3]The pneumatic tire according to claim 1 or 2 having further an auxiliary layer which adjoins said air impermeable layer and consists of an elastomer below air permeability coefficient $1.0 \times 10^{-9} \text{cm}^3$ and cm / cm^2 , sec, and cmHg .

[Claim 4]The pneumatic tire according to claim 3, wherein said air impermeable layer comes to paste said auxiliary layer.

[Claim 5]The pneumatic tire according to claim 3 or 4, wherein thickness of said auxiliary layer is 50–500 micrometers.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the art which reduces the weight of a tire, without spoiling internal pressure holdout about a pneumatic tire.

[0002]

[Description of the Prior Art]Conventionally, isobutylene isoprene rubber, halogenated butyl rubber, etc. are used for the main raw material of the inner liner as an air barrier layer for internal pressure maintenance of a tire. However, in the rubber composition which blended these, since the air barrier property was low, the thickness of the inner

liner was required around 1 mm. If such an inner liner is used, hundreds of g and tire weight increase only for internal pressure maintenance, and it has become the hindrance of the tire weight saving.

[0003]By the way, there is much thermoplastics as construction material whose air permeability is lower than isobutylene isoprene rubber and halogenated butyl rubber. For example, the air permeability of nylon etc. is 1/10 or less compared with isobutylene isoprene rubber or halogenated butyl rubber. However, since the elastic modulus of nylon is high, the modification at the time of tire rolling cannot be followed, but a crack etc. are produced, an air leak happens from this crack, and the inner liner made of nylon cannot hold internal pressure. In JP,2000-177307,A, there is a statement about the tubeless tire providing the air impermeable layer which consists of ethylene vinyl alcohol copolymers. However, some which will be 180 ** or less comparatively low have the melting point, this ethylene vinyl alcohol copolymer is fused at the time of tire curing, and a uniform air impermeable layer cannot be obtained. Polyvinyl alcohol tends to be influenced by humidity, and even if the physical properties on a molecular design are enough, the powerful fall under vulcanizing temperature, etc. may be produced.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]This invention improves internal pressure maintenance art, such as an inner liner, and an object of this invention is to attain the weight saving of a tire.

[0005]

[Means for Solving the Problem]In order to attain the above-mentioned purpose, a pneumatic tire of this invention is considered as the following composition. That is, it has an air impermeable layer which consists of polyvinyl alcohol over which the bridge was constructed, or an ethylene vinyl alcohol copolymer over which the bridge was constructed. Preferably, said air impermeable layer thickness is 30 micrometers or less. It has further an auxiliary layer which adjoins said air impermeable layer and consists of an elastomer below air permeability coefficient $1.0 \times 10^{-9} \text{ cm}^3$ and cm / cm^2 , sec, and cmHg . Preferably, said air impermeable layer comes to paste said auxiliary layer. Thickness of said auxiliary layer is 50-500 micrometers preferably.

[0006]

[Embodiment of the Invention]In order to reduce air permeability, polyvinyl alcohol and an ethylene vinyl alcohol copolymer [except for acetic acid, it is used from Eval (ethylene-vinyl acetate copolymer emulsion)] are dramatically effective. Since the air permeability coefficient of these (**) polymers is 1/100 or less [of the conventional

butyl system rubber composition], $1/100$ or less is sufficient for thickness required for internal pressure maintenance. Since polyvinyl alcohol and the ethylene vinyl alcohol copolymer which are used by this invention are making the polymer molecule construct a bridge, even if they require the heat of vulcanization, they cannot be fused, and can obtain desired tire capacity certainly. Although many resin whose air permeability coefficient is smaller than the conventional butyl system rubber composition exists besides these (**) polymers, when air permeability is about [of butyl system rubber] $1/10$, for example, a thickness of around 100 micrometers is needed as an inner liner for internal pressure maintenance. The film of this thickness will be fractured according to modification of the crookedness at the time of tire rolling. It is hard to follow the extension which takes at the time of tire manufacture. [0007] On the other hand, since the film by polyvinyl alcohol or an ethylene vinyl alcohol copolymer is effective by a thickness of about 10 micrometers, the fracture by the flexion deformity at the time of rolling of a tire becomes difficult to produce it. As for this viewpoint to air impermeable layer thickness, 30 micrometers or less are preferred. Since polyvinyl alcohol and an ethylene vinyl alcohol copolymer have - OH radical, they can secure adhesion with a contiguity rubber member comparatively easily. For example, what is necessary is just to use the adhesives of a chlorinated rubber isocyanate system, in order to secure adhesion with the unsaturation system rubber composition currently used for the tire. On the other hand, although PVDC (polyvinylidene chloride) is also known as air impermeable resin and can make necessary thickness of internal pressure maintenance thin, as compared with resin of this invention, an adhesive property is inferior.

[0008] Thus, since the polymer (**) of this invention has the good adhesive property with a contiguity member, even if a film fractures it, it will not exfoliate easily, and its internal pressure holdout is high. It is desirable when it has further an auxiliary layer which adjoins this air impermeable layer other than the above-mentioned air impermeable layer, and is on an anti-filling air [of this layer], or filling air side from the elastomer below air permeability coefficient $1.0 \times 10^{-9} \text{ cm}^3$ and cm / cm^2 , and sec-cmHg . This reason is for holding internal pressure by this auxiliary layer, when a pinhole, a crack, etc. arise in said air impermeable layer. At this time, since the way which the air impermeable layer has pasted up on the auxiliary layer does not separate easily, an air impermeable layer exists in almost all the fields that wrap air as it is and it continues exhibiting an internal pressure retaining function, it is desirable. Thickness of the auxiliary layer in that case is made more thinly than about 1 mm in thickness of the inner liner of the conventional butyl system rubber, and sufficient weight reduction is

possible for it. Preferably, the thickness of said auxiliary layer is 50–500 micrometers. This is because the effect of the gas barrier is small, and the weight reduction effect of a tire will not be acquired if it exceeds 500 micrometers even if it is able to manufacture with manufacture being difficult in less than 50 micrometers.

[0009]The mole ratio in particular of the ethylene in an ethylene vinyl alcohol copolymer and vinyl alcohol is not restricted, but can be suitably set up according to the purpose. By increasing ethylene, a tougher film can be obtained and the air impermeableness of a film can be improved by increasing vinyl alcohol. Although the crosslinking method in particular of the polyvinyl alcohol which constitutes the air impermeable layer of this invention, or an ethylene vinyl alcohol copolymer is not restricted, it is preferred. [of the electron-beam-irradiation method which can carry out a direct action to the produced film]

[0010]

[Example]This invention is explained concretely. the inner liner as an air impermeable layer -- polyvinyl alcohol (Table [:P] 1 -- VA[Kuraray Co., Ltd. make.) the vinylon film, trademark VF-A#2000], and an ethylene vinyl alcohol copolymer (table 1:EVOH[Kuraray Co., Ltd. make.) Trademark EF-F, melting point 183**], brominated butyl rubber (Table 1: Br-IIR and combination are indicated to Table 2), and 6-nylon (table 1 :P A6.) are used, It forms by thickness given in Table 1, respectively, and is a 200-micrometer-thick auxiliary layer (combination to Table 2) further in Examples 2 and 4. [and] Air permeability coefficient $2.0 \times 10^{-9} \text{cm}^3$ and $\text{cm} / \text{cm}^2, \text{sec}$, and cmHg were provided, between contiguity members was pasted up with adhesives (made in the Toyo Chemical research institute, meta-lock R30M), and the tire for passenger cars (195/65R15) was made as an experiment. All the air impermeable layers used in the example used what constructed the bridge by electron beam irradiation, and the processing condition was the accelerating voltage of 300 kV, and irradiation energy 20Mrad.

[0011]The value of the comparative example 1 is set to 100 for the internal pressure holdout after pushing against drum lifting of the number of rotations equivalent to speed of 80 km/h by load 6kN and running 10,000 km by pneumatic pressure 140kPa about each tire, and a table-of-reference example and its result are shown in Table 1. Visual observation of the inner liner appearance of these each tire was carried out, the state of a crack and exfoliation was investigated, and, similarly it indicated to Table 1. The tire (conventional tire) and tire weight of the comparative example 1 are measured, and it is meant as a rate of a tire weight saving what% the weight saving was carried out.

[0012]

[Table 1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
空気不透過性層 (材質)	EVOH (架橋)	EVOH (架橋)	PVA (架橋)	PVA (架橋)	Br-IIR	PA 6	EVOH (非架橋)	EVOH (非架橋)
厚さ: (μm)	20	20	20	20	1000	80	20	20
補助層 (厚さ: μm)	—	200	—	200	—	—	—	200
走行後内圧保持性 (指数)	80	120	78	115	100	30	—	—
走行後外観	亀裂少	亀裂少	亀裂少	亀裂少	亀裂なし	亀裂・割傷	—	—
タイヤ軽量化率 (%)	5.8	4.7	5.8	4.7	0	5.7	5.8	4.7

The ethylene vinyl alcohol copolymer which is not constructing a bridge was used for the comparative example 3 and the comparative example 4. By observation after tire curing, since peeling and/or the hole vacancy of the film had arisen, subsequent measurement was stopped.

[0013]

[Table 2]

(配合単位: 重量部)

Br-IIR (JSR(株)製 Bromobutyl 2244)	100
GPFカーボンブラック (旭カーボン(株)製 #55)	60
SUNPAR 2280 (日本サン石油(株)製)	7
ステアリン酸 (旭電化工業(株)製)	1
NOCCELER DM (大内新興化学工業(株)製)	1.3
酸化亜鉛 (白水化学工業(株)製)	3
硫黄 (軽井沢精錬所製)	0.5

[0014]When there is no auxiliary layer and an air impermeable layer does not exfoliate, internal pressure holdout falls a little, but a lightweight effect is large. By adding an auxiliary layer, internal pressure holdout can be secured and the tire weight saving effect is still acquired fully. It can be said that what the auxiliary layer has adjoined and pasted up on the air impermeable layer is desirable.

[0015]

[Effect of the Invention]As explained above, according to this invention, the weight saving of a tire can be attained, holding internal pressure.